


BE626712

Patent number: BE626712
Publication date: 0000-00-00
Inventor:
Applicant:
Classification:
- International:
- european:
Application number:
Priority number(s):

Also published as:

 FR1360182 (A)

Report a data error here

Abstract not available for BE626712

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

N° 626.712



Classification Internationale :

C 08 b

Brevet mis en lecture le :

7-1963

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES
ET DE L'ÉNERGIE

BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Économiques et de l'Énergie.

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 21 décembre 1962 à 15 h 45

au sein du Gouvernement provincial d'Anvers;

ARRÊTÉ:

Article 1. — Il est accordé la marque **PRODUITS COMPANY**,
717 Fifth Avenue à New York, N.Y. (États-Unis d'Amérique)
représentée par **Le H. Beckstreu** à Anvers,

un brevet d'invention pour : **la fabrication d'éthanol d'indole**.

qu'elle déclare avoir faite l'objet d'une demande de brevet
déposée aux États-Unis d'Amérique le 2 janvier 1962 au nom
de **M.M. F. Incehall et A. D. Wolf** dont elle est l'auteur déclaré.

Article 2. — Le brevet international déposé en vertu de la loi du 24 mai 1854 et des règlements et
statuts de l'Union de Paris de 1883, de la Convention d'Union de 1900, de la Convention de 1925 et de la Convention de 1934
de la Convention de 1958 et de la Convention de 1960, est déclaré valide.

Le présent arrêté est publié au **Journal Officiel de l'État** et au **Journal Officiel de l'Énergie**
et est enregistré au **Ministère des Affaires Économiques et de l'Énergie** et au **Ministère de l'Énergie**
à Bruxelles.

Fait à Bruxelles le 17 juillet 1963.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur Général.

J. HAMMERS.

526712

MEMOIRE DESCRIPTIF
déposé à l'appui d'une demande de
BREVET D'INVENTION

formulée par:

Société dite: CORN PRODUCTS COMPANY,

pour :

"Préparation d'éthers d'amidon".

Priorité de la demande de brevet déposée aux Etats-Unis
d'Amérique le 2 janvier 1962 sous le Serial No. 163,851,
aux noms de Eugene Forrest PASCHALL et Donald Douglas WOLFF,
dont la Société susdite est l'ayant droit.

-:-:-:-:-

La présente invention se rapporte à la préparation
d'éthers d'ammonium quaternaire cationiques granulaires de
l'amidon, ayant une capacité exceptionnelle pour les matières
floculantes en suspension dans les systèmes aqueux.

Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N°2,876,217
du 3 mars 1959 sont décrits des procédés de préparation
d'éthers d'ammonium quaternaire gélatinisables de l'amidon
sous forme granulaire; la structure originale du granule

d'amidon est conservée à la fois au cours des opérations de préparation et de purification. Les produits granulaires obtenus sont gélatinisables dans l'eau. Comme il est décrit dans le brevet ci-dessus, l'introduction de groupes ammonium quaternaire dans l'amidon convertit celui-ci en polymère cationique. Une charge positive réelle est retenue par l'éther d'ammonium quaternaire de l'amidon à la fois aux valeurs acides et alcalines. Ces produits cationiques provoquent la floculation d'une variété de polymères chargés négativement comme l'amidon anionique et la cellulose. De plus, des suspensions aqueuses de diverses argiles, limons des eaux de rivière ainsi que les suspensions aqueuses de particules de minerai de fer, de houille et de carbone, dont on pense qu'elles portent une charge négative partielle, sont floculées par ces éthers d'ammonium quaternaire de l'amidon. On pense que la floculation provient de l'attraction électro-chimique du groupe chargé positivement de l'amidon par le corps en suspension chargé négativement avec formation d'agréats d'une dimension particulière suffisante pour provoquer le dépôt de la suspension.

On note cependant plusieurs inconvénients dans l'utilisation des amidons cationiques préparés sous forme granulaire et gélatinisés quand on les compare avec certains des agents floculants industriels d'usage courant. Des essais comparés ont montré que les amidons cationiques ci-dessus non seulement possèdent une capacité floculante beaucoup plus faible mais encore forment de gros agglomérats visqueux difficiles à séparer par filtration parce qu'ils colmatent le matelas filtrant. Cette dernière difficulté est attribuée à des quantités excessives d'amidon cationique utilisées pour provoquer des floculations et des dépôts complets. Ainsi, bien que les amidons cationiques préparés

sous forme granulaire soient considérablement moins coûteux que d'autres agents flocculants industriels, ils ne peuvent généralement rivaliser avec ceux-ci en rapportant le coût à la capacité.

Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2.995.513 du 8 août 1961 est décrite la préparation d'éthers d'ammonium quaternaire de l'amidon à partir d'empois d'amidon. Ces dérivés fonctionnent beaucoup plus efficacement comme agents flocculants que les dérivés d'ammonium quaternaire granulaires à faible degré de substitution préparés à partir d'amidon de maïs brut ou non-modifié. Toutefois, les dérivés pré-gélatinisés sont assez chers à préparer. Pour obtenir l'activité flocculante maximale, on doit les préparer à un degré de substitution élevé, soit environ 0,4. Il est aussi plus coûteux de sécher l'amidon sous forme d'empois que sous forme granulaire. En outre, pour obtenir un produit exempt de sel, l'empois doit être purifié par dialyse ou par précipitation au moyen de solvants organiques coûteux. Pour ces raisons il est désirable d'obtenir un dérivé granulaire de faible degré de substitution, possédant une activité flocculante élevée.

La présente invention se propose principalement de fournir un procédé de préparation d'éthers d'ammonium quaternaire cationique de bas degré de substitution, possédant une capacité flocculante exceptionnellement élevée, d'une manière simple et économique, ces agents flocculants nouveaux exerçant un effet flocculant dans les systèmes aqueux dans une large gamme de pH. Elle se propose de préparer des agents flocculants formant un flocculat permanent avec les matières en suspension et effectuant une séparation quantitative des matières suspendues et de l'eau. Elle se propose encore de fournir un procédé nouveau de clarification

des eaux industrielles, des schlammes des diverses opérations minières etc... Elle se propose enfin de fournir des éthers d'ammonium quaternaire d'amidon granulaires très efficaces pour faciliter la rétention des pigments et des charges dans la fabrication du papier. D'autres buts apparaîtront dans la suite.

Il a été découvert d'une manière surprenante que l'activité floculante des éthers d'ammonium quaternaire de l'amidon granulaires préparés à partir de produits d'addition d'épichlorohydrine/^{d'}amine tertiaire était considérablement améliorée par un réglage critique de la viscosité. Cette amélioration remarquable était complètement inattendue étant donné que l'activité floculante de l'amidon quaternaire préparé à partir d'empois d'amidon ne dépend pas de la viscosité, mais n'est fonction que du degré de substitution. Par exemple, à un degré de substitution donné, les dérivés d'ammonium quaternaire préparés à partir d'empois d'amidon épais et d'empois de fluidité de 80 manifestent sensiblement la même activité floculante. Dans la présente invention le degré de substitution ne paraît pas être critique du moment que l'amidon conserve la forme granulaire. Par exemple, des essais comparatifs montrent que les dérivés granulaires dans la gamme de degrés de substitution de 0,01 à 0,05 constituent des agents floculants également et hautement efficaces à la condition que la viscosité ait été réduite à une certaine gamme critique. La viscosité critique, exprimée en valeur Scott, peut varier d'environ 5g/50-80 secondes à 75 g/50-80 secondes pour 100 ml d'empois écoulé. Exprimée en viscosité Brookfield, la viscosité peut varier d'environ 100 cps pour un empois à 0,5% à 100 cps pour un empois à 15% mesurée à 28°C. Toutefois, pour obtenir une activité floculan-

te optimum, la gamme préférée de viscosité Scott doit être comprise entre 12 g/50-80 secondes et 28,35 g/50-80 secondes pour 100 ml d'empois écoulé. Le procédé de mesure de la viscosité Scott est décrit par Kerr dans *Chemistry and Industry of Starch*, 2^e éd., Academic Press, 1950, p.119-121.

La gamme critique de viscosité peut être obtenue par l'un quelconque des procédés bien connus de réduction de la viscosité de l'amidon, comme par exemple l'hydrolyse acide ou enzymique, l'oxydation, le cisaillement mécanique ou la cuisson sous des pressions et à des températures élevées. On peut appliquer l'un quelconque de ces traitements avant ou après l'éthérification au moyen des produits d'addition épichlorhydrine-amine tertiaire avec des résultats équivalents.

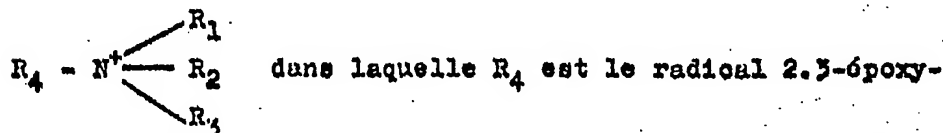
L'éther d'ammonium quaternaire de l'amidon dépolymérisé facilite une rétention élevée des charges et des pigments utilisés dans la fabrication du papier. Il est d'une pratique courante d'ajouter des pigments et des charges, comme par exemple de l'argile, du bioxyde de titane et du carbonate de calcium à la pâte avant la formation de la feuille. La fonction principale de ces minéraux est d'augmenter l'opacité du papier. Avec les charges plus coûteuses comme le carbonate de calcium et le bioxyde de titane il est particulièrement désirable du point de vue économique d'obtenir une rétention élevée.

Il a été découvert que les éthers d'ammonium quaternaire de l'amidon dépolymérisé non-seulement amélioraient la rétention du pigment mais encore augmentaient les propriétés de résistance du papier. On pense que l'activité floculante élevée des dérivés d'ammonium quaternaire de l'amidon dépolymérisé est la cause directe de la rétention élevée de pigment. Dans toutes les expériences effectuées à ce jour, la rétention du pigment augmente avec l'activité

ajoute 2 (don) ans
In.

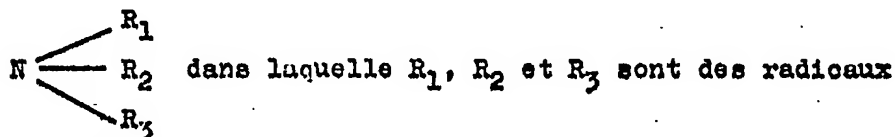
floculante. Les pigments et la fibre cellulosique portant tous deux une charge négative, on pense que le pigment chargé négativement est relié à la fibre de cellulose négativement chargée par l'éther d'ammonium quaternaire/chargé positivement. Les éthers d'ammonium quaternaire de l'amidon étant chargés d'une manière complètement positive à des taux de pH élevés (ou bas), ils sont particulièrement efficaces pour faciliter la rétention du pigment dans la fabrication d'une feuille alcaline.

La réaction entre l'épichlorhydrine et l'amine tertiaire ou le sel d'amine tertiaire ou un mélange des deux donne des composés pouvant être représentés par la formule:



propyle si on utilise l'amine libre, ou R_4 est la radical 3-halo-2-hydroxypropyle si le sel de l'amine tertiaire est utilisé; ou R_4 est un mélange de groupes 2,3-hydroxypropyle et 3-halo-2-hydroxypropyle si on utilise un mélange de l'amine libre et du sel -- d'amine. Pour des raisons de simplicité, ces réactifs seront désignés dans la suite comme des produits d'addition de l'épichlorhydrine et d'une amine tertiaire.

Les amines tertiaires les plus propres à l'invention peuvent être représentées par la formule:



alcoyle, alcoyle substitué, aryle ou aralcoyle, deux des radicaux R pouvant être réunis pour former un composé nucléaire hétérocyclique ou homocyclique. Le nombre total d'atomes de carbone présent dans R_1 , R_2 et R_3 ne doit pas

dépasser environ 14 atomes de carbone. Si R_1 , R_2 et R_3 ne sont pas identiques et R_3 contient plus de trois atomes de carbone mais moins de 12, R_1 et R_2 doivent être de préférence un radical méthyle ou éthyle et si R_1 et R_2 sont réunis pour former un composé nucléaire, R_3 doit de préférence n'être pas un radical supérieur au radical éthyle.

Comme il est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2.876.217 du 3 mars 1959 il est impossible de régler la réaction de l'épichlorhydrine avec une amine tertiaire quelconque par un procédé quelconque de mélange de sorte qu'il se forme un produit de réaction sensiblement exempt d'épichlorhydrine. Ainsi il doit toujours rester assez d'épichlorhydrine pour que les produits soient réifiés au point qu'ils ne se gélifient pas dans les conditions normales de cuisson quand on laisse les produits d'addition réagir avec l'amidon en présence d'un catalyseur alcalin énergique. Toutefois, en soumettant le mélange réactionnel d'épichlorhydrine et d'amine tertiaire à l'évaporation sous vide ou l'extraction par solvant, on peut en enlever les quantités nuisibles d'épichlorhydrine de manière que la réification ne se produise pas à un degré nuisible quelconque quand on laisse le réactif réagir avec un amidon pré-gélififié.

Comme amines tertiaires il est préférable d'utiliser celles possédant au moins deux et de préférence trois groupes méthyle attachés directement à l'azote en raison de leur réactivité supérieure à l'égard de l'épichlorhydrine pour former le réactif désiré. Elles sont également moins coûteuses. On conserve une réactivité élevée même quand le troisième groupe de l'amine tertiaire contient jusqu'à 18 atomes de carbone. Cette réactivité élevée est considérée comme ^{le} résultat de la faible inhibition stérique

ajoute un mot

présentée par les deux groupes méthyle, ce qui permet un contact intime de l'épichlorhydrine avec la paire d'électrons libres de l'azote aminique tertiaire. A titre d'illustration on peut mentionner les amines tertiaires suivantes comme particulièrement propres à la mise en oeuvre de l'invention: triméthylamine, diméthylbenzylamine, triéthylamine, ^{N-éthyl- et} N-méthyl-morpholine, N-éthyl- et N-méthyl-piperidine et diméthylcyclohexylamine.

*ajouté (dans) 2 on obtient
une liq.*

Dans la mise en oeuvre du procédé selon l'invention on peut préparer les réactifs précédemment décrits par mélange de quantités équimolaires d'épichlorhydrine et d'amines tertiaires ou de sels d'amines tertiaires, ou de mélanges des deux, en système aqueux et en laissant la réaction se poursuivre, de préférence sous agitation, jusqu'à ce que la formation du réactif soit terminée. Quand on utilise des sels d'amines tertiaires dans la préparation du réactif, des températures de réaction quelque peu plus élevées sont généralement désirables pour une amine particulière en vue d'accélérer la réaction. Egalement, quand on utilise le sel d'amine pour la préparation du réactif, le pH de la solution aqueuse doit être d'au moins 5, c'est-à-dire qu'une petite quantité de l'amine libre doit être présente.

Le produit d'addition ainsi obtenu peut être purifié éventuellement par évaporation sous vide ou extraction par solvant pour enlever l'épichlorhydrine inaltérée. Les exemples qui suivent donneront plus de détails quant au procédé de préparation et de purification du réactif.

Pour préparer les dérivés d'amidon selon l'invention, on dissout un produit de réaction de l'épichlorhydrine dans un solvant approprié, comme l'eau, le dioxane, l'alcool isopropylique, puis on ajoute l'amidon. On ajoute au mélange un catalyseur fortement alcalin pour faciliter la réaction. La

- 2 -
réaction est généralement spontanée, c'est-à-dire qu'elle se produit à la température ambiante. Toutefois la chaleur et de plus grandes quantités de catalyseur augmentent la vitesse de la réaction. Pour obtenir l'éther d'amidon sous forme de granules essentiellement non-gonflés, on utilise de l'amidon essentiellement non-gonflé et on maintient la température et la concentration en base à une valeur assez basse pour éviter la gélification au cours de la formation du dérivé. Des sels, comme le chlorure de sodium, le carbonate de sodium ou le sulfate de sodium, peuvent être ajoutés pour élever la température de gélification de l'amidon. Le sulfate de sodium, par exemple, augmente également la vitesse de réaction. Si on utilise un milieu aqueux, le catalyseur peut être enlevé par neutralisation suivie de filtration; et si on le veut les sels restants peuvent être enlevés par un lavage par l'eau ou un mélange d'eau et de solvant organique.

On peut utiliser une grande variété de composés fortement alcalins à titre de catalyseurs dans la présente invention. On peut citer à ce titre les hydroxydes des métaux alcalins, les oxydes et hydroxydes des métaux alcalino-terreux et les bases d'ammonium quaternaires. La quantité de catalyseur d'éthérification qui donne des résultats satisfaisants dans la production d'un éther d'amidon sous forme de granules peut être de 0,01 à 0,2 mol de catalyseur par poids molaire de restes d'anhydroglucose, mais une quantité de 0,05 à 0,1 mol est préférable. Les sels utilisés pour éviter le gonflement des granules d'amidon, par exemple NaCl , CO_3Na_2 , SO_4Na_2 , SO_4Mg , peuvent être ajoutés à des concentrations allant jusqu'à la saturation de la solution. Quand on utilise ces solutions salines saturées comme milieu réactionnel pour l'éthérification on peut utiliser des concentrations en catalyseur alcalin atteignant 0,2 mol sans gélification des

granules d'amidon. Comme on l'a dit, le sulfate de sodium augmente également la vitesse de réaction. Une température quelconque inférieure à la température de gélatinisation de l'amidon peut être utilisée pour préparer les éthers d'amidon sous forme de granules non-gonflés.

La présente invention est applicable à tous les amidons mais restreinte à leurs formes granulaires. Elle est spécialement applicable aux amidons de maïs, de pomme-de-terre, de tapioca, de sagou, de riz, de blé, de maïs cireux et de graines de sorgho.

Les exemples suivants illustrent la présente invention mais ne sont fournis qu'à titre d'information; ils ne sont nullement limitatifs de l'invention.

EXEMPLE I

Cet exemple illustre la préparation dans une installation d'essai d'un éther d'ammonium quaternaire d'amidon à viscosité normale, de degré de substitution de 0,038, à partir du produit d'addition de l'épichlorhydrine et de la triméthylamine.

Préparation du réactif

On charge un réacteur de 1325 litres au moyen de 571 kg d'eau déminéralisée et de 47,215 kg d'une solution à 28% d'acide chlorhydrique. On ajoute alors 445 kg de triméthylamine aqueuse à 25% et on refroidit la solution à 13°C. On ajoute rapidement 195 kg d'épichlorhydrine à la solution refroidie. On agite la solution pendant vingt minutes environ, au cours desquelles la température passe à 42°C. On évapore alors le mélange réactionnel d'une manière continue dans un évaporateur dont la pression de vapeur de chauffage est de 4,2 kg/cm² à un taux d'humidité de 12%. Le rendement en réactif brut est de 303 kg, de la composition suivante:

chlorure de 2.3-époxypropyl-triméthylammonium	66,7%
chlorure de 3-chloro-2-hydroxypropyl-triméthyl- ammonium	11,1%
chlorure de 2.3-dihydroxypropyltriméthylammonium	7,8%
eau	12,5%

Ethérification de l'amidon

On traite un amidon de maïs à viscosité normale 24° B₆ (42,6% de matière sèche amylacée) au moyen de 12,6 parties de Na Cl et 10,5 parties de réactif pour cent parties de substance sèche amylacée. On ajoute 2 parties d'hydroxyde de sodium étendu au moyen de 50 parties d'eau et on agite la bouillie à 47°C pendant six heures. On neutralise le produit à pH 7 au moyen de HCl, on le filtre et on le lave. Le degré de substitution du produit est de 0,038 et la viscosité Scott est de 1,7 g/77 secondes pour 100 ml d'empois écoulé.

EXEMPLE II

Cet exemple illustre l'amélioration remarquable de l'activité floculante obtenue par la dépolymérisation acide de l'éther d'ammonium quaternaire d'amidon de viscosité normale de degré de substitution 0,038 préparé selon l'exemple I. L'activité floculante est déterminée en mesurant la vitesse de dépôt d'une suspension à 2,5% de carbonate de calcium traitée au moyen d'une partie d'amidon pour 2500 parties de carbonate de calcium, les deux sur base sèche.

Dépolymérisation acide

On prépare une dispersion d'éther d'ammonium quaternaire d'amidon consistant en 1000 g d'eau, 900 g d'éther d'ammonium quaternaire d'amidon (12% d'humidité) et 120 ml d'HCl, 4,17 N (0,1 mol par mol d'amidon). On agite la dispersion à 40°C. On prélève par intervalles des parties aliquotes de 200 ml; on neutralise à pH 5, on filtre et on lave. Après séchage on détermine la viscosité et l'activité floculante

de chacune des parties aliquotes.

Floculation du carbonate de calcium

On remplit une éprouvette graduée au moyen d'une suspension à 2,5% de carbonate de calcium finement divisé. On ajoute alors 0,235 ml (4 gouttes) d'un empois à 0,5% d'éther d'ammonium quaternaire d'amidon. On renverse l'éprouvette trente fois de manière à obtenir un mélange complet, puis on laisse reposer complètement. Le temps nécessaire pour former 20 ml de liquide surnageant limpide constitue la vitesse de dépôt.

Les résultats du tableau I montrent que l'activité floculante est remarquablement améliorée à mesure que l'éther d'ammonium quaternaire d'amidon est amené par dépolymérisation acide d'une viscosité Scott de 1,5 g/77 secondes à 9 g/47 secondes pour 100 ml d'empois écoulé. Il se produit presque immédiatement une certaine amélioration de l'activité floculante. Toutefois on obtient une vitesse maximum de dépôt au bout d'environ six heures de traitement acide.

TABLEAU I

Temps de modification par l'acide, heures	Viscosité Scott g/sec, 100 ml empois	Viscosité Brookfield cp pour empois 0,5% à 28°C	Vitesse de dépôt sec
0	1,5/77	386	276
0,5	1,5/68	277	244
1,5	3/75	157	142
2,5	5/71	104	91
4,0	7/70	51	56
5,0	7/52	18	50
6,0	9/47	7	43
7,0	12/45	6	43

EXEMPLE III

La vitesse de dépôt d'une suspension à 2,5% de kaolin pour couchage de papier a été déterminée après traitement au moyen d'éther d'ammonium quaternaire d'amidon préparé et modifié par un acide par le procédé de l'exemple II. Le tableau II montre que la vitesse de dépôt du kaolin est à peu près triplé quand l'éther d'ammonium quaternaire d'amidon est dépolymérisé au moyen d'un acide d'une viscosité Scott de 1,7 g/77 sec. à 7 g/50 sec. pour 100 ml d'empois. La vitesse de dépôt est déterminée par le procédé décrit dans l'exemple II.

TABIEAU II

Temps de modification par l'acide, heures	Viscosité Scott, g/sec., 100 ml empois	Viscosité Brookfield op pour pâte à 0,5% à 20°C	Vitesse de dépôt sec. a)
0	1,7/77	980	280
3	5/45	166	113
4	7/50	76	99
5	10/49	39	102
6	15/55	21	99
7	25/65	12	92
8	28,55/59	11	95

a) Rapport de l'éther d'ammonium quaternaire d'amidon au kaolin de 1/1600.

EXEMPLE IV

Cet exemple illustre la préparation de l'éther d'ammonium quaternaire d'amidon dépolymérisé par éthérification de l'amidon de maïs modifié par un acide au moyen du réactif d'épichlorhydrine-triméthylamine. Le produit, après empesage, est réglé à divers pH et essayé comme agent flocculant avec une dispersion à 2,5% de carbonate de calcium comme décrit dans l'exemple II.

Ethérification de l'amidon

fluidité

On délaye une mol d'amidon de maïs modifié par un acide, de/

ajoute un motif

37,180 g à 12% d'humidité dans 200 ml d'eau contenant 20 g de chlorure de sodium. On ajoute alors 40 ml de Na OH 2 N et 8,5 g du réactif préparé comme dans l'exemple I. On agite la dispersion pendant seize heures à 45°C, on neutralise au moyen de HCl, on filtre et on lave le gâteau du filtre à l'eau. Le produit séché à l'air possède un degré de substitution de 0,031 et une viscosité Scott de 15g/56 secondes pour 100 ml d'empois.

Résultats de la floculation.

Le tableau III montre que le produit constitue un excellent agent floculant dans toute la gamme des pH.

Echantillon	pH de l'empois	Vitesse de dépôt, sec.
A	1	35
B	3	34
C	5	34
D	7	34
E	9	35
F	11	34
G	13	34
Contrôle (pas d'amidon)		446

EXEMPLE V

Cet exemple illustre que l'éther-ammonium quaternaire dépolymérisé constitue un agent floculant excellent dans la gamme de degré de substitution de 0,014 à 0,044. Les éthers d'amidon-ammonium quaternaire de degré de substitution de 0,014 à 0,044 se préparent à partir d'amidon de maïs modifié par un acide selon le procédé de l'exemple IV, sauf que la quantité de réactif épichlorhydrine-triméthylamine et la fluidité de l'amidon original sont modifiés. L'activité floculante est déterminée comme il est dit dans l'exemple II.

TABLEAU IV

Echantillon	Fluidité de l'amidon original	Degré de substitution	Viscosité Scott g/sec., 100 ml d'empois	Vitesse de dépôt sec.
A	27	0,014	15/45	41
B	27	0,018	15/58	40
C	37	0,031	15/56	37
pa)	30	0,032	5/69	39
E	45	0,039	15/47	40
pa)	30	0,043	5/88	45
G	59	0,044	15/92	35

a) préparé à partir d'amidon de sorgho cireux modifié par un acide de fluidité 30.

EXEMPLE VI

Cet exemple illustre que l'activité flocculante diminue quand l'éther-ammonium quaternaire d'amidon est dépolymérisé à une viscosité inférieure à environ 75 g/65 sec. pour 100 ml d'empois délivré. Cette viscosité correspond à une fluidité d'environ 77. La fluidité est en raison inverse de la viscosité, l'indice de fluidité étant d'autant plus élevé que la viscosité est faible.

On étherifie de l'amidon de maïs modifié par un acide, de fluidité 50, 80 et 90, au moyen du réactif épichlorhydrine-triméthylamine (préparé dans l'exemple I) par le procédé de l'exemple IV de manière à obtenir des dérivés cationiques respectivement de fluidité 28, 77 et 90. On évalue alors les produits à titre d'agents flocculants à l'égard du carbonate de calcium par le procédé de l'exemple II. Les résultats du tableau V montrent qu'il se produit une certaine diminution de l'activité flocculante à un taux de fluidité d'environ 77 et à une fluidité de 90 l'activité flocculante est fortement réduite.

TABIEAU V

Echantillon N°	Degré de substitu- tion	Viscosité Scott g/sec, 100 ml empois	Fluidité de l'ami- don-ammo- nium quater- naire	Vitesse de dépôt sec.
A	0,033	28,35/76	26	37
B	0,042	75/65	77	65
C	0,036	100/62	90	135
D	0,038	1,5/77	< 1	276

EXEMPLE VII

Cet exemple illustre l'amélioration de l'activité flocculante d'un éther-ammonium quaternaire d'amidon de viscosité normale dépolymérisé par cisaillement mécanique.

On délaye 535 g d'éther d'ammonium quaternaire d'amidon de viscosité normale, préparé dans l'exemple I, dans 4 litres d'eau et on fait cuire pendant un quart d'heure à 95°C. On cisaille alors l'empois chaud pendant 15 minutes dans un broyeur. La viscosité Scott est réduite de 1,7 g/63 sec. à 15 g/30 sec. pour 100 ml d'empois délivré. On évalue le produit par le procédé de l'exemple II à titre d'agent flocculant pour une suspension de carbonate de calcium à 2,5%. La vitesse de dépôt est de 34 secondes, alors qu'elle est de 260 secondes pour l'éther d'ammonium quaternaire d'amidon de viscosité normale original.

EXEMPLE VIII

Cet exemple illustre l'activité flocculante améliorée de l'éther d'ammonium quaternaire d'amidon dépolymérisé par cuisson continue à haute température sous haute pression dans un cuiseur à amidon.

On cuit une dispersion à 3,5% d'éther d'ammonium quaternaire d'amidon de viscosité normale, préparé dans l'exemple I, à 152°C dans un cuiseur continu. On recueille l'éther d'ammo-

nium quaternaire d'amidon de l'empois dépolymérisé par flocculation à l'aide d'éthanol, filtration et lavage. Le produit possède une viscosité Scott de 15 g/58 sec. pour 100 ml d'empois. On essaie le produit par le procédé de l'exemple II comme agent flocculant à l'égard du carbonate de calcium. La vitesse de dépôt du carbonate de calcium traité est de 31 secondes alors qu'elle est de 260 secondes pour le carbonate de calcium traité au moyen de l'amidon-ammonium quaternaire de viscosité normale original.

EXEMPLE IX

Cet exemple illustre l'amélioration de l'activité flocculante de l'éther d'ammonium quaternaire d'amidon granulaire dépolymérisé préparé à partir du produit d'addition épichlorhydrine-triéthylamine.

Préparation du réactif.

On charge un ballon de réaction d'un litre à trois tubulures, muni d'un dispositif d'agitation et d'évacuation, au moyen de 420 ml d'eau déminéralisée, 47,6 ml de HCl 2,1 N (0,1 mol) et 101 g (1 mol) de triéthylamine. On ajoute alors 101,2 g (1,1 mol) d'épichlorhydrine. On agite la solution à 30°C pendant seize heures puis on évapore sous vide à une température du bain de 50°C jusqu'à ce que la teneur en humidité du résidu soit de 17%. La durée de l'évaporation était d'une heure et demie.

Ethérisation de l'amidon (A)

On prépare une dispersion d'amidon formée de 570 ml d'eau, 60 g de NaCl, 540 g (3 mols à 12% d'humidité) d'amidon de maïs modifié par un acide de fluidité 15,113,4 ml de NaOH 2,12 N (0,24 mol) et 46,5 g du réactif ci-dessus. On agite la dispersion pendant dix-sept heures à 45°C. On neutralise le produit au moyen d'HCl, on filtre et on lave le gâteau du filtre à l'eau, puis on sèche. Le produit possède un degré de substitution de 0,038 et une viscosité Scott de 6g/69 sec. pour 100 ml d'empois.

Ethérification de l'amidon (B)

On opère comme en (A) mais en utilisant de l'amidon de maïs modifié par un acide de fluidité 27. Le produit possède un degré de substitution de 0,038 et une viscosité Scott de 10 g/73 sec. pour 100 ml d'empois.

Floculation.

On essaie les produits (A) et (B) à titre d'agents floculants à l'égard d'une suspension à 2,5% de carbonate de calcium par le procédé de l'exemple II. Les résultats ci-dessous montrent que les deux produits constituent d'excellents agents floculants.

TABLÉAU VI

Degré de substitution	Viscosité Scott g/sec. 100 ml empois	Vitesse de dépôt de CO_3Ca , sec.
A 0,038	6/69	50
B 0,038	10/73	38

EXEMPLE X

Cet exemple illustre le fait que l'éther d'ammonium quaternaire d'amidon dépolymérisé améliore considérablement la rétention du bioxyde de titane dans la fabrication du papier. L'éther d'ammonium quaternaire d'amidon utilisé possède un degré de substitution de 0,038; il a été préparé par le procédé de l'exemple I puis dépolymérisé par un acide à une viscosité Scott de 15 g/53 sec. par le procédé de l'exemple II.

On prépare une pâte formée de 60% de pâte de bois tendre au sulfite blanchie et de 40% de pâte au sulfate blanchie. On raffine jusqu'à une égoutabilité standard de 325 à 275 (Canadian Standard Freeness). On fabrique du papier à l'aide de cette pâte sur une machine à papier d'essai fonctionnant à 13,5 à 15 mètres par minute. La composition de la matière première avant formation de la feuille est la suivante:

Résine de colophane	1% du poids de la pâte	
Alun	1,5%	" "
Ether d'ammonium quaternaire d'amidon	0,25 - 1,0%	" "
Bioxyde de titane	10%	" "
Consistance au cuvier à pâte	1,5 - 1,6%	
Consistance à la caisse à pâte en tête	0,5%	

On ajoute le bioxyde de titane, la colophane et l'alun à la pile dans l'ordre indiqué. On cuit l'éther d'ammonium quaternaire d'amidon à 2% de matière solide amylacée, puis l'on ajoute dans la caisse à pâte en tête à des concentrations de 0,25, 0,50 et 1,0%. La rétention du pigment, le facteur d'éclatement (Mullen) et l'opacité sont déterminés à chaque taux d'addition d'amidon; on obtient les résultats suivants:

TABLEAU VII

Avec remise en circulation des eaux blanches

OP N°	% amidon d'ammonium quaternaire	% rétention de TiO_2	Facteur d'éclatement, kg/cm^2	Opacité
1	0	51	1,594	92,6
2	0,25	67	1,603	92,9
3	0,50	70	1,638	94,4
4	1,0	72	25,0	94
5 (1,0% amidon de maïs brut cuit)		57	1,533	90,8

Les résultats ci-dessus montrent clairement que l'éther d'ammonium quaternaire d'amidon dépolymérisé améliore considérablement la rétention du bioxyde de titane. On observe également une augmentation substantielle de l'opacité. De plus, le facteur d'éclatement (Mullen) est maintenu à un taux élevé en dépit de la rétention élevée. Normalement, le facteur d'éclatement diminue quand augmente la rétention de la charge du fait que cette charge gêne la liaison normale interfibrillaire.

EXEMPLE XI

Cet exemple démontre que l'amidon granulaire de viscosité normale à bas degré de substitution dépolymérisé à des viscosités Scott de 15 g/50 sec. et 75/65 sec. (fluidité 77) est supérieur à l'éther d'ammonium quaternaire d'amidon de viscosité normale à titre d'adjuvant pour la rétention du carbonate de calcium dans la fabrication du papier. L'éther d'ammonium quaternaire d'amidon préparé dans l'exemple I a été dépolymérisé par un acide aux taux de viscosité ci-dessus par le procédé de l'exemple II.

On a préparé des feuilles à la main dans une forme à feuille de Noble et Wood à l'aide de pâte au sulfite blanchie contenant 20% de carbonate de calcium et 0,5% d'éther-ammonium quaternaire d'amidon, pourcentages rapportés au poids sec de la pâte. On a utilisé pour toutes les feuilles la remise en circulation des eaux blanches.

Les résultats du tableau V montrent que l'éther d'ammonium quaternaire d'amidon dépolymérisé à une viscosité Scott de 15 g/53 sec. constitue un adjuvant beaucoup plus efficace pour la rétention du carbonate de calcium que l'éther-ammonium quaternaire d'amidon de viscosité normale original. Egalement, le produit dilué à une viscosité Scott de 75 g/56 sec. est un meilleur adjuvant de rétention que le produit à viscosité normale original, mais est moins efficace que le produit à 15 g/50 secondes. Ces résultats montrent que la rétention du pigment est en rapport direct avec l'activité floculante, c'est-à-dire que la rétention du pigment est plus grande dans le cas des produits montrant l'activité floculante la plus élevée.

Degré de substitution	Viscosité Scott g/sec., 100 ml empois	Vitesse de dépôt pour CO ₂ Ca à 2,5% sec.	Rétention % de CO ₂ Ca	
			Feuil.1	Feuil.2
A 0,04	1,5/77	276	44	52
B 0,04	15/53	34	64	70
C 0,04	75/65	65	45	65
Contrôle (pas d'amidon)		446	24	46

EXEMPLE XII

On effectue une autre expérience dans laquelle on traite une pâte au sulfite blanchie contenant 20% de carbonate de calcium au moyen de 1% d'éther d'ammonium quaternaire d'amidon ayant des degrés de substitution de 0,02, 0,03 et 0,04 et des viscosités Scott de 15 g/sec. pour 100 ml d'empois écoulé. On prépare des feuilles faites à la main comme il est décrit dans l'exemple XI. On prépare les dérivés par le procédé de l'exemple I, mais en faisant varier la quantité de réactif pour obtenir le degré de substitution désiré. La polymérisation par un acide est effectuée selon l'exemple II.

Les résultats donnés ci-après montrent que la rétention du carbonate de calcium, l'opacité et l'éclat sont tous améliorés par l'utilisation de l'éther d'ammonium quaternaire d'amidon dépolymérisé dans la gamme de degrés de substitution de 0,02 à 0,04.

TABIEAU IX

Degrés de substitution		Rétention de CO ₂ Ca %	Opacité	Eclat
A	0,04	86	92,1	82,5
B	0,03	76	91,0	80,8
C	0,02	76	90,6	83,8
Contrôle (pas d'amidon)		46	88,7	80,6

REVENDICATIONS.

1.- Agent flocculant perfectionné, caractérisé en ce qu'il comprend un éther d'amidon d'ammonium quaternaire granulaire préparé par éthérification de l'amidon au contact d'un catalyseur alcalin avec le produit de réaction d'une épichlorhydrine et d'un composé tel qu'une amine tertiaire ou un sel d'amine tertiaire, ladite amine étant de formule:

$R_1 - N \begin{array}{l} \nearrow R_2 \\ \searrow R_3 \end{array}$ dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 sont des groupes alcoyle, alcoyle substitué, aryle ou aralcoyle et le nombre total d'atomes de carbone est inférieur à 14, ledit éther d'ammonium quaternaire ayant une viscosité Scott d'environ 5g/50-80 secondes à 75 g/50-80 sec. pour 100 ml d'empois écoulé.

2.- Agent flocculant selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est obtenu par éthérification de l'amidon au moyen du produit de réaction de l'épichlorhydrine et de la triméthylamine et possède une viscosité Scott d'environ 12 g/50-80 secondes à 28,35 g/50-80 secondes pour 100 ml d'empois délivré.

3.- Agent flocculant selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la viscosité Scott désirée est obtenue par hydrolyse acide de l'éther d'ammonium quaternaire de l'amidon.

4.- Agent flocculant selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la viscosité Scott désirée est obtenue par la fabrication de l'éther d'ammonium quaternaire de l'amidon à partir d'amidon hydrolysé par un acide.

5.- Agent flocculant selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la viscosité Scott désirée est obtenue en soumettant l'éther d'amidon d'ammonium quaternaire à un cisaillement mécanique.

6.- Agent flocculant selon la revendication 1 ou 2,

caractérisé en ce que la viscosité Scott désirée est obtenue en soumettant l'éther d'amidon d'ammonium quaternaire à une cuisson sous une pression et à une température élevées.

7.- Un agent flocculant perfectionné substantiellement comme précédemment décrit avec références particulières à chacun des exemples spécifiques.

8.- Un procédé de floculation de matières en suspension dans des milieux aqueux caractérisé par l'addition d'un agent flocculant comme défini dans l'une des revendications 1 à 7.

p. par de: Société dite: Carr Products Company,
ANVERS le: 31 décembre 1962.
p. par de: BUREAU DES
BREVETS et de MARQUES
M.F. J. LOCKSTAEL

L. Smits

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.